

(14)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-069394

(43)Date of publication of application : 04.03.1992

---

(51)Int.Cl.

C07F 17/00

B01J 31/22

C07F 7/00

// C08F 4/645

C08F 10/00

---

(21)Application number : 02-179563

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 09.07.1990

(72)Inventor : INOUE NORIHIDE

SHIOMURA TETSUNOSUKE

JINNO MASAHIRO

SONOBE YOSHIO

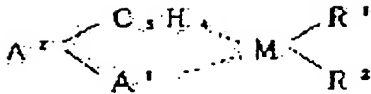
MIZUTANI KAZUMI

---

(54) NEW TRANSITION METAL COMPOUND AND PRODUCTION OF  
SYNDIOTACTIC POLY-ALPHA-OLEFIN USING THE SAME COMPOUND

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by the formula  $(C_5H_4)_2 A_2 M$  is cyclopentadienyl; A1 is disubstituted fluorenyl or 4-20C hydrocarbon to bring about crosslinking structure; R1 and R2 are halogen, 1-10C alkyl or aryl; M is titanium, zirconium or hafnium).



EXAMPLE:

Isopropylidene(cyclopentadienyl-2,7-di-tertiary butyl-9-fluorenyl) zirconium chloride.

USE: A catalyst for producing syndiotactic poly- $\alpha$ -olefins.

PREPARATION: For example, 2,7-di-tertiarybutylfluorene is dissolved in THF, a solution of methyllithium in an ether at -78°C

is dripped into the solution, the reaction temperature is raised to room temperature, the reaction is carried out, then 6,6-dimethylfulvene at -78°C is dripped into the reaction solution. The reaction temperature is raised to room temperature for advance of reaction and the reaction solution is further reacted with zirconium tetrachloride to give a compound shown by the formula.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**BEST AVAILABLE COPY**

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-69394

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)3月4日  
 C 07 F 17/00 7731-4H  
 B 01 J 31/22 Z 2104-4G  
 C 07 F 7/00 A 8018-4H  
 // C 08 F 4/645 M J G 8016-4J  
 10/00  
 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 新規遷移金属化合物及びこれを用いたシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法

⑯ 特 願 平2-179563

⑰ 出 願 平2(1990)7月9日

⑱ 発 明 者 井 上 則 英 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
 ⑲ 発 明 者 潮 村 哲 之 助 東京都渋谷区代々木4-22-1-304  
 ⑲ 発 明 者 神 野 政 弘 神奈川県足柄下郡真鶴町真鶴1934  
 ⑲ 発 明 者 関 部 善 穂 神奈川県横浜市栄区飯島町2070  
 ⑲ 発 明 者 水 谷 一 美 神奈川県横浜市中区錦町5 港湾住宅8-502  
 ⑲ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

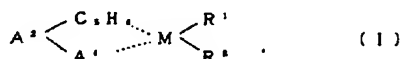
明 細 書

# 1. 発明の名称

新規遷移金属化合物及びこれを用いたシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法

# 2. 特許請求の範囲

## (1) 一般式(1)



(ここで、 $C_5H_9$ はシクロペンタジエニル基、 $A^1$ は2置換フルオレニル基を示す。 $A^2$ はシクロペンタジエニル基と2置換フルオレニルとに結合し、構築構造をもたず炭素数4~20の炭化水素基を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ はハロゲン原子、炭素数1~10までのアルキル基、アリール基を示す。 $M$ はチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。)

で表わされる新規遷移金属化合物。

(2)  $\alpha$ -オレフィンを遷移金属化合物とアルミニウムキサンまたはホウ素化合物より選ばれた助触媒よりなる触媒の存在下で重合してシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンを製造する方法において

遷移金属化合物として請求項1に記載の遷移金属化合物を使用することを特徴とするシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンの製造方法。

# 3. 発明の詳細な説明

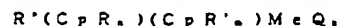
(産業上の利用分野)

本発明は新規遷移金属化合物及びこれに触媒の一般成分として使用するシンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィン製造方法に関する。

(従来の技術)

シンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンを製造する触媒として古くからバナジウム化合物を用いる方法が知られている。しかし、従来のバナジウム化合物と有機アルミニウムからなる触媒を用いて得られたポリマーはシンジオタクティシティーが悪く、シンジオタクチックなポリ- $\alpha$ -オレフィンの特徴を喪失していると言われた。

これに対し、特開平2-41303号公報には



但し、各Cpはシクロペンタジエニル又は置換されたシクロペンタジエニル環であり；各R<sub>2</sub>は同

一又は異なっているもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；各R'は同一又は異なっているもよく、1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基であり；R<sup>2</sup>は触媒に立体剛性をもたらすCp環の間の構造的架橋であり；Mは元素の周期律表の4b、5b、又は6b族の金属であり；各Qは1-20炭素原子を有するヒドロカルビル残基又はハロゲンであり； $0 \leq k \leq 3$ ； $0 \leq n \leq 4$ ；及び $1 \leq m \leq 4$ であり；及びR'は(CpR')が(CpR<sub>2</sub>)と立体的に相違しているように選択される、

によって表記されるメタロセン化合物とアルミノキサンよりなる触媒を使用してα-オレフィンと重合することにより、高シンジオタクチックなポリプロピレンが製造できることが記載されている。

しかしながら同公報にはイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)基を配位子とするジルコニウムおよびハフニウム化合物のみが記載されており、本発明の2置換フルオ

レニル基を有する遷移金属についての合成・物性については全く記載がない。

また、特開昭64-66214には少なくとも1つのフルオレニル基またはその誘導体を配位子とする化合物を触媒成分として使用してα-オレフィンを重合または共重合させる方法が開示されているが、開示された化合物ではシンジオタクチックポリ-α-オレフィンを得ることはできない。

(発明が解決しようとする課題)

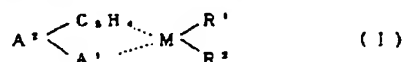
上記特開平2-41303号公報に開示されているイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)基を配位子とする遷移金属化合物は、アルミノキサン等の助触媒と組み合わせてプロピレンの重合触媒として使用することにより、活性が良好で、シンジオタクティシティーの高いポリプロピレンが得られるが、得られるシンジオタクチックポリプロピレンは結晶化速度が遅いため、加工、成形が困難であった。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、上記問題を解決し、高活性でシ

ンジオタクチックポリ-α-オレフィンを製造しうる触媒成分として有用な新規化合物を合成すべく鋭意検討し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、一般式(I)



(ここで、C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>はシクロペンタジエニル基、A<sup>1</sup>は2置換フルオレニル基を示す。A<sup>2</sup>はシクロペンタジエニル基と2置換フルオレニル基に結合し、橋架け構造をもたらす炭素数4~20の炭化水素基を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はハロゲン原子、炭素数1~10までのアルキル基、アリール基を示す。Mはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。)

で表わされる新規遷移金属化合物を後述の合成経路で取得することに成功し、かつ該遷移金属化合物が、シンジオタクチックポリ-α-オレフィン製造用触媒成分として有用であることも重合実験により確認した。

本発明における遷移金属化合物(I)の式中C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>はシクロペンタジエニル基である。

式中、A<sup>1</sup>は下記式(II)



(ここでA<sup>2</sup>は炭素数1~10までの鎖状または分枝状アルキル基、好ましくは炭素数2~6までの鎖状、または分枝状アルキル基である。)で表すことができる2置換フルオレニル基である。

A<sup>1</sup>の具体例として例えば、2,7-ジエチル-9-フルオレニル基、2,7-ジイソプロピル-9-フルオレニル基、2,7-ジターシャリーブチル-9-フルオレニル基、2,7-ジイソブチル-9-フルオレニル基、2,7-ジイソペンチル-9-フルオレニル基、3,6-ジエチル-9-フルオレニル基、3,6-ジイソプロピル-9-フルオレニル基、3,6-ジターシャリーブチル-9-フルオレニル基、3,6-ジイソブチル-9-フルオレニル基、3,6-ジイソペンチル-9-フルオレニル基、などを挙げることができる。

A<sup>2</sup>はシクロペンタジエニル基と2置換フルオ

レニル基とに結合し、橋架け構造をもたらす炭素数1~20の炭化水素基を示す。

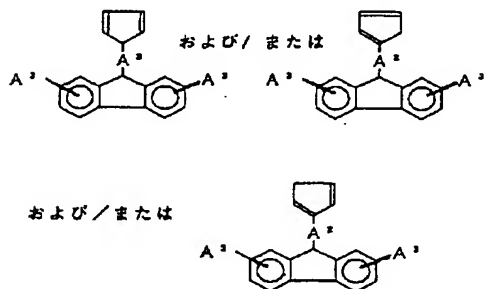
A<sup>1</sup> の具体例として例えば、メチレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基、2-ブチリデン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロデカニリデン基などを挙げることができる。

R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> はフッ素、塩素、臭素、ヨウ素などのハロゲン原子、メチル基、エチル基、フェニル基などの炭素数1~10のアルキル基、アリール基であり、好ましくは塩素原子、メチル基である。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup> は互いに同じであっても異なっているもよい。

M はチタン、ジルコニウム、ハフニウム、好ましくはジルコニウム、ハフニウムである。

本発明の遷移金属化合物の合成方法については特開平 2-41303号公報記載の遷移金属化合物の合成方法と同様な方法を採用することができる。

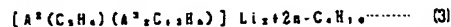
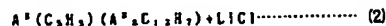
すなわち本発明の遷移金属化合物(1)の合成経路は以下のように略記できる。



の混合物として得られ本発明の新規遷移金属化合物を合成するための中間体として有用である。

上記反応式(2)で得られたA<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)はアルキルリチウムまたは金属リチウムと反応させ、ジリチウム塩とし、次の反応に用いることができる。またジカリウム塩、ジナトリウム塩として使用することもできる。

A<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)とアルカリ金属または有機アルカリ金属化合物とを反応させる際に使用する溶媒としてはジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ヘプ



(但し、X はハロゲン原子、A<sup>1</sup>、A<sup>2</sup>、M は前記と同一意味を有する。)

上記反応式(1)で使用される2置換フルオレンA<sup>1</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>は公知のFriedel-Craftsアルキル化反応を採用することにより製造することができる。

上記反応式(2)で使用されるフルベン化合物A<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>の製法は例えばJ. Org. Chem., 49, 1849 (1984)に記載されているように公知である。

上記反応式(2)で得られるA<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)は新規化合物であり、

タン、ヘキサン、ペンタンなどの飽和炭化水素化合物を使用することができる。

A<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)に対するアルカリ金属または有機アルカリ金属化合物の使用割合は2.0~10.0好ましくは2.0~4.0モル比、反応温度は-100℃~150℃、好ましくは-90℃~90℃の範囲である。

[A<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)]LiとMXとの反応において使用される溶媒としては例えば、クロロホルム、塩化メチレンなどのハロゲン化炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素の他に、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類も使用することができる。

また反応を行う際の[A<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)]LiとMXのモル比は0.9~3.0好ましくは1.0~1.5である。反応温度は-100℃~100℃、好ましくは-90℃~50℃の範囲である。

また、これにより生成した[A<sup>1</sup>(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)(A<sup>2</sup><sub>2</sub>C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>)]

.)]  $HX$ 、における  $X$  はメチルリチウム、メチルマグネシウムブロミドなどのアルキル金属化合物と反応させることにより容易にアルキル基に置換される。その際使用する溶媒としては例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類の油にペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。また反応を行う際の  $[A^1(C_3H_5)](A^1: C_3H_5)$   $HX_2$  に対するアルキル金属化合物の使用モル比は 1.0~10.0 好ましくは 1.0~3.0 である。反応温度は -100℃~100℃、好ましくは -90℃~80℃ の範囲である。

生成した化合物 (1) は再結晶あるいは昇華により精製することができる。

本発明における遷移金属化合物 (1) は助触媒成分と組み合わせて  $\alpha$ -オレフィンの重合に使用される。使用される助触媒としてはアルミノキサンまたは特表平1-501950号公報、特表平1-502036号公報に記載されているようなホウ素化合物が可

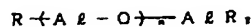
より製造する方法を例示することができる。

ホウ素化合物としては特表平1-501950号公報に記載されているように一般式

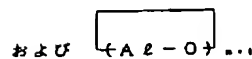


(ここで、 $L'-H$  は  $H^+$ 、アンモニウムまたは3個までの水素原子をもち、1~約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1~約20個までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウムカチオン、ホスフォニウム基、3個までの水素原子が1~約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1~約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフォニウム基等のいずれかである。  $B$  および  $C$  はそれぞれ硼素および炭素である；  $X$ 、 $X'$  および  $X''$  はハイドライド基、ハリド基、1~約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1~約20個の炭素原子を

ら選ばれたものが使用できる。



$$|$$

$$R$$


$$|$$

$$R$$

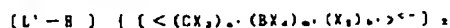
(ここで  $R$  は炭素数 1~4 の炭化水素基)

で表わされる化合物であり、特に  $R$  がメチル基であるメチルアルミノキサンで、 $n$  が 5 以上、好ましくは  $n$  が 10 以上のものが利用される。

上記アルミノキサンの製造法は公知であり、例えば結晶水を含む塩類（硫酸銅水和物、塩化マグネシウム水和物など）に炭化水素溶媒中、トリアルキルアルミニウムを添加して反応させることに

むヒドロカルビル基、有機部分の各ヒドロカルビル置換基が 1~約20個の炭素原子を含み、金属が元素周期律表の第IV~A族から選ばれる有機メタロイド基等からなる群から独立的に選択される基等である；  $a$  および  $b$  は  $\geq 0$  の整数である；  $c$  は  $\geq 1$  の整数である；  $a+b+c$  は 2 から約 8 までの偶数の整数である；  $m$  は 5 から約 22 までの整数である。)

または一般式



$H^+$  (ここで、 $L'-H$  は  $H^+$ 、アンモニウムまたは3個までの水素原子と1~約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された、1~約20個までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウム、ホスフォニウム基、3個までの水素原子が1~約20個の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1~約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビ

ル基で置換された置換ホスホニウム基等のいつれかである；B、C、H、Rはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素である； $X_1$ 、 $X_2$ 、 $X_3$ はハイドライド基、ハライド基、1～約20個までの炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1～約20個の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機メタロイドの有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20個の炭素原子を含み、金属が元素周期律表の第IV～A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基である； $a'$ および $b'$ は $\geq 0$ の同じか異なる整数である； $c'$ は $\geq 2$ の整数； $a' + b' + c'$ は4から約8までの偶数の整数である； $a'$ は6から約12までの整数； $n$ は $2c' - n = d$ となるような整数で $d$ は $\geq 1$ の整数である）で置わされる化合物

および／または特表平1-502036号公報記載の一般式



（ここで $L'$ は中性ルイス塩基；Hは水素原子；

ート、イソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、（ $\alpha$ -ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、アニリニウム1-カルバドデカボレート、（ $p$ -トリル）アンモニウム1-カルバドデカボレート等；ジヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばジメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジイソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ（ $\alpha$ -ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、ジフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ（ $p$ -トリル）アンモニウム1-カルバドデカボレート等；トリヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばトリメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ（ $\alpha$ -ブチル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリフェニルアンモニウム1-カルバド

（ $L'-H$ ）はブレンステッド酸；Bは原子価3の元素；Ar、および $Ar_2$ は約6～20の炭素原子を含む同じかまたは異なる芳香族または置換芳香族炭化水素基で安定な架橋基によって互いに連結されていてもよく、 $X_1$ および $X_2$ は、ハイドライド基、ハライド基（同時には $X_1$ か $X_2$ のどちらかはハライドであるという条件つきで）、1～約20の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1個かそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1～約20の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、各ヒドロカルビル置換基が、1～約20の炭素原子を含み、金属が元素周期律表の第IV～A族から選択されるヒドロカルビル置換金属（有機メタロイド）基等からなる群から独立的に選択される）

これらの酸素化合物の例としては以下の化合物が挙げられる。

モノヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、エチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、プロピルアンモニウム1-カルバドデカボレ

デカボレート、トリ（ $p$ -トリル）アンモニウム1-カルバドデカボレート、 $N,N$ -ジメチルアニリニウム1-カルバドデカボレート、 $N,N$ -ジエチルアニリニウム1-カルバドデカボレート等である。

トリアルキル置換アンモニウム塩、たとえばトリエチルアンモニウムテトラ（フェニル）酸素、トリプロピルアンモニウムテトラ（フェニル）酸素、トリ（ $\alpha$ -ブチル）アンモニウムテトラ（フェニル）酸素、トリメチルアンモニウムテトラ（ $p$ -トリル）酸素、トリメチルアンモニウムテトラ（ $o$ -トリル）酸素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素、トリプロピルアンモニウムテトラ（ $O,P$ -ジメチルフェニル）酸素、トリブチルアンモニウムテトラ（ $\alpha$ , $\alpha$ -ジメチルフェニル）酸素、トリブチルアンモニウムテトラ（ $p$ -トリフルオロメチルフェニル）酸素、トリブチルアンモニウムテトラ（ペンタフルオロフェニル）酸素、トリ（ $n$ -ブチル）アンモニウムテトラ（ $o$ -トリル）酸素等； $N,N$ -



ジアルキルアニリニウム塩、たとえば N,N-ジメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N-ジエチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素、N,N-2,4,6-ペンタメチルアニリニウムテトラ(フェニル)硼素等：ジアルキルアンモニウム塩は、たとえばジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ペンタフルオロフェニル)硼素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)硼素等：およびトリアリールホスフォニウム塩、たとえばトリフェニルホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(メチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素、トリ(ジメチルフェニル)ホスフォニウムテトラ(フェニル)硼素等である。

本発明におけるメタロセン化合物及び/または助触媒は、そのままで SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub> などのチーグラ型触媒を担持する公知の担体上に担持して使用してもよい。

本発明における遷移金属化合物に対するアルミノキサンの使用割合としては10~10000 モル倍、

~25の $\alpha$ -オレフィンを挙げることができる。

本発明においては、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合のみならずシンジオタクチック構造を要する限り、例えばプロピレンとエチレン、プロピレンと1-ブテンなどの炭素数2~25程度のエチレンまたは $\alpha$ -オレフィンの共重合体を製造する際にも利用できる。

本発明の方法で得られるポリ $\alpha$ -オレフィンには結晶化温度が高く、また結晶化速度が速いという特徴を有している。

結晶化速度が遅いと樹脂をペレット化する際に結晶化しにくくストランドをペレットに切断しにくかったり、成形する際に金型から取り出しにくかったりして加工する際に問題が発生するが本発明の方法で得られたポリ $\alpha$ -オレフィンは従来の欠点を解消することができる。

#### (実施例)

以下に本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

通常50~5000モル倍である。

本発明の方法で行われる重合方法および重合条件については特に制限はなく、不活性化炭化水素媒体を用いる溶媒重合法、または実質的に不活性化炭化水素媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用でき、重合温度としては-100~200℃、重合圧力としては常圧~100 kg/cm<sup>2</sup>で行うのが一般的である。好ましくは-50℃~100℃、常圧~50 kg/cm<sup>2</sup>である。

重合に際し使用される炭化水素媒体としては例えばブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素の他に、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素も使用することができる。

重合反応の際に使用される $\alpha$ -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセンなどの炭素数3

[イソプロピリデン(シクロペンタジエン-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレン)]

充分窒素置換した300ccガラス製フラスコに2,7-ジ-tert-ブチルフルオレン12.0g (Synthesis, 335(1984)に記載の方法で合成した)をテトラヒドロフラン100ccに溶解させた。この溶液にメチルリチウムのエーテル溶液44ミリモルを-78℃で滴下した。滴下終了後、反応溶液を室温まで上昇させ、そのままの温度で3時間攪拌した。この反応溶液にテトラヒドロフラン50ccを希釈した。6,6-ジメチルフルベン4.6gを-78℃で滴下した。滴下終了後反応温度を室温まで上昇させ、さらに10時間攪拌を続けた。3.5%塩酸水100ccを導入することにより反応を停止し、エーテル層を水洗、蒸発乾燥させることにより16.4gの赤褐色粘性液を得た。この粘性液をカラムクロマトで分離、精製することによりイソプロピリデン(シクロペンタジエン-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレン)を得た。

この化合物の物性値を下に示す。

元素分析値	$C_{21}H_{24}$	
	C	H
計算値(%)	90.63	9.37
実測値(%)	90.51	9.41

〔イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド〕

上記合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)10.0gをローブチルリチウムでリチウム化することにより、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)のジリチウム塩を調製した。

次に充分窒素置換した500mlガラス製フラスコに四塩化ジルコニウム6.1gを塩化メチレン100mlに懸濁させた。この懸濁液に-78℃で溶解させたイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)

(イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド0.0037ミリモル、重ソー・アクゾ社製メチルアルミノキサン(重合度16.1)0.2gを加えた。プロピレンを加えて系内を3kg/cm<sup>2</sup>に保ちながら20℃で1時間重合を行った。重合後スラリーを取り出し、濾過乾燥してシンジオタクチックポリプロピレンパウダー137.2gを得た。パウダーの135℃のテトラリン溶液で測定した極限粘度(以下 $\eta$ と略記する)は0.96dl/g、<sup>1</sup>H-NMRで測定したシンジオタクチックペンタッド分率は0.92であった。10℃/分の昇温速度で示差走査熱量測定(DSC)により求めた融点は153℃、10℃/分の降温速度でDSCにより求めた結晶化温度は110℃であった。

また、DSCを用い230℃で5分間融解後、温度を110℃に保って110℃での等温結晶化速度( $T_{1/2}$ )を測定したところ12秒であった。

#### 比較例1

常法に従って合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-9-フルオレニル)ジルコニ

ジリチウムの塩化メチレン溶液300mlを-78℃で導入した。-78℃で4時間攪拌した後、室温まで昇温し、その温度でさらに15時間反応を続けた。塩化リチウムの白色沈澱を含む赤褐色溶液を遠別し、赤褐色濾液を濃縮し、-30℃で24時間冷却することによりオレンジ色の結晶のイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド3.8gを得た。

この化合物の物性値を下に示す。

元素分析値	$C_{21}H_{24}ZrCl_2$		
	C	H	Cl
計算値(%)	63.97	6.25	13.0
実測値(%)	64.13	6.22	12.87

<sup>1</sup>H-NMR : 図1

#### 実施例2

〔重合〕

2lのオートクレーブを窒素置換した後、トルエン、1lを装入し、続いて実施例1で合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-

ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドを遷移金属化合物成分として使用した以外は実施例1の〔重合方法〕と同様にして重合を行った。得られたシンジオタクチックポリプロピレンパウダーは82.9gであった。パウダーの $\eta$ は1.38dl/g、シンジオタクチックペンタッド分率は0.91、融点は150℃、結晶化温度は92℃であった。

実施例2と同様にして測定した110℃での等温結晶化速度( $T_{1/2}$ )は205秒であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1は本願明細書の実施例1で得られたイソプロピリデン(シクロペンタジエニル-2,7-ジ-ターシャリー-ブチル-9-フルオレニル)ジルコニウムジクロリドの<sup>1</sup>H-NMRの測定結果を示す。

図2は本願発明のポリ $\alpha$ -オレフィンの製造工程のフローシートを示す。

#### (発明の効果)

本発明における遷移金属化合物を触媒成分として使用することにより高活性でシンジオタクチック

クポリ $\alpha$ -オレフィンを製造することができ、かつ、結晶化速度が速くしかも結晶化温度が高いシ  
ンジオタクチックポリ- $\alpha$ -オレフィンを製造  
することができ工業的に極めて価値がある。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

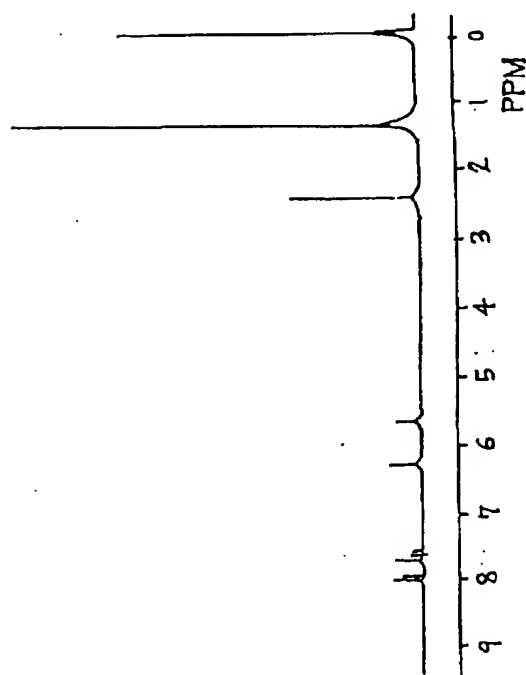


図1.  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

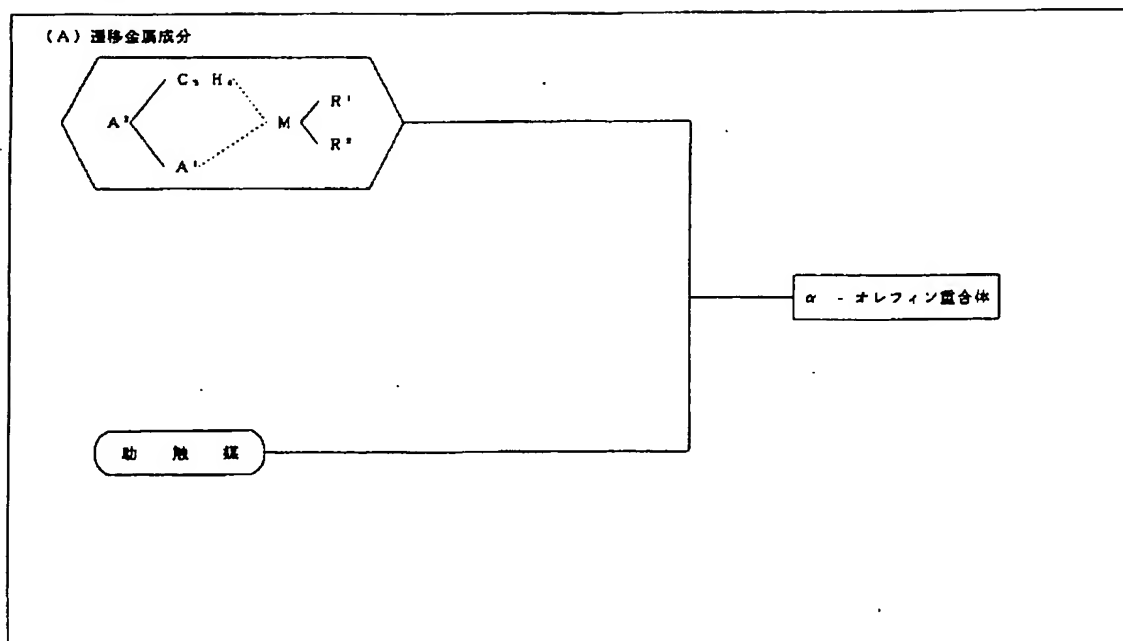


図 2